

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:    )

  )

  )

TANIDA    )

  )

  )

Serial No.:    to be assigned                                        )

  )

  )

Filed:           September 26, 2003                                )

For: Martensitic Stainless Steel and Method for Manufacturing the Same

**CLAIM OF PRIORITY**

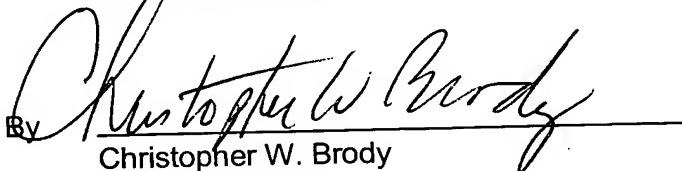
Assistant Commissioner of Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

Applicant for the above-identified application, by his attorney, hereby claims the priority date under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-029067, filed February 6, 2002, and acknowledged in the Declaration of the subject application. A certified copy of the Application is attached.

Respectfully submitted,

CLARK & BRODY

  
By    )  
Christopher W. Brody  
Reg. No. 33,613

1750 K Street, NW, Suite 600  
Washington, DC 20006  
Telephone: 202-835-1111  
Facsimile: 202-835-1755  
Docket No.: 12054-0020  
Date: September 26, 2003

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application: 2002年 2月 6日

出願番号  
Application Number: 特願2002-029067

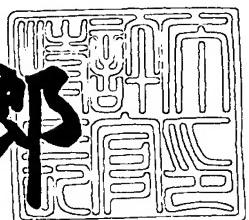
[ST.10/C]: [JP2002-029067]

出願人  
Applicant(s): 住友金属工業株式会社

2003年 5月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3040428

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 49455S2106  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 C22C 38/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊1850番地  
 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所内

【氏名】 谷田 瞳

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002118  
 【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100103481

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 森 道雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100083585  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 穂上 照忠

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038667  
 【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 9711249  
 【包括委任状番号】 9710230  
 【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】マルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、C:0.15~0.22%、Si:0.18~1.0%、Mn:0.05~1.0%およびCr:10.5~14.0%を含み、残部が実質的にFeからなり、不純物として、Ni:0.20%以下、Al:0.05%以下、N:0.100%以下、S:0.015%以下およびP:0.020%以下であるマルテンサイト系ステンレス鋼であって、母材表面を覆うスケール層が、主として $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ からなる内層スケールと、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、厚みが20μm以下である外層スケールとからなり、前記スケール層の表面に防錆油が塗布されていることを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項2】

質量%で、C:0.15~0.22%、Si:0.18~1.0%、Mn:0.05~1.0%およびCr:10.5~14.0%を含み、残部が実質的にFeからなり、不純物として、Ni:0.20%以下、Al:0.05%以下、N:0.100%以下、S:0.015%以下およびP:0.020%以下である母材を焼入炉で、850~980°Cに加熱した後、形成されたスケール層を完全に脱スケールし、続いて焼入を施した後、焼戻炉で、焼戻し、新たに形成されたスケール層を脱スケールして、母材表面を覆うスケール層を、主として $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ からなる内層スケールと、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、厚みが20μm以下である外層スケールとからなるスケール層とし、前記スケール層に防錆油を塗布することを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

【請求項3】

焼入炉における脱スケールを高圧水デスケーラで $473\text{N/mm}^2$ 以上の衝突圧力により行い、焼戻炉における脱スケールを高圧水デスケーラで $167\sim343\text{N/mm}^2$ の衝突圧力により行うことを特徴とする請求項2に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、マルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法に係り、より詳しくは、高い耐候性が要求される構造物などに用いられ、屋外および屋内保管であっても発錆を防止できるマルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

鋼中にCrを12~15%程度含有させたステンレス鋼は、一般に13%Cr鋼と呼ばれ、耐力や降伏応力などの機械的特性や耐熱性などに優れるため、例えば、油井管などの材料として使用されている。

## 【0003】

通常、13%Cr鋼の製造では、鋼材を高温で熱処理し焼入れを施すため、13%Cr鋼の表面には、不可避的に内層スケールと外層スケールからなる2層構造を有するスケール層が形成される。内層スケールは、耐候性の高いスピネル型の $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ を主として、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ などからなり、13%Cr鋼の母材表面との密着性に優れる。また、外層スケールは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{Fe}_3\text{O}_4$ などからなり、密着性が悪い。

## 【0004】

従来は、このようなスケール層に対し、酸洗やショットブラストを施し、強制的に脱スケールした後の13%Cr鋼を出荷することが行われていたが、近年では、工数や製造コストの増加を抑えるなどの理由からスケール付きのまま出荷する場合も増加している。

## 【0005】

一方、13%Cr鋼には、高い耐候性が求められ、耐候性を高める方法として、鋼表面に防錆油を塗布することが行われている。しかし、スケール付きの13%Cr鋼に対し、防錆油を塗布した場合には、輸送途中に密着性の悪い外層スケールのみが剥離し、外層スケールとともに防錆油が脱落するため、十分な耐候性を得ることができないという問題がある。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

高い耐候性を有する13%Cr鋼を得るために、様々な製造方法が検討されている

## 【0007】

耐候性を高めるためには、鋼の表面状態が重要となる。そこで、13%Cr鋼の表面状態の改善するための方法として、無酸化雰囲気下で加熱し焼入れを行う方法が挙げられる。鋼の表面に形成されるスケール層の主な成分は、鉄の酸化物であるが、この方法では、13%Cr鋼が酸化される、すなわちスケール層が形成されることがない。このため、外層スケールの剥離の問題は生じないので、防錆油を塗布すれば、十分な耐候性を得ることができる。しかし、この方法では、無酸化雰囲気を得るための装置が必要であり、設備コストおよびランニングコストが増加するため、結果として製造コストの増加につながる。

## 【0008】

耐候性を高める別の方法としては、焼入れの際の加熱温度を低下させる方法が挙げられる。この方法を用いれば、形成されるスケールの量を減少させることはできるが、スケール層が形成されることには変わりはない。この場合も、輸送途中に外層スケールが剥離し、外層スケールとともに防錆油が脱落する危険性を有する。

## 【0009】

一方、外層スケールの剥離を防止するためには、あらかじめ外層スケールを除去すればよい。特開平11-302802号公報には、脱スケールした後に焼入処理を行い、焼戻処理を行うマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法が、特開平11-302802号公報には、焼入処理後に脱スケールを行い、焼戻処理を行うマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法が開示されている。これらの製造方法では、剥離しやすい外層スケールを完全に除去するため、耐候性には優れるが、最後に行う焼戻処理の際に、再度スケールが発生する。より高い耐候性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼とするためには、焼戻の際に形成されたスケールの処置をいかに行うかが重要となる。

## 【0010】

本発明は、以上のような課題を解決するものであり、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ を主成分とする内層スケールを有し、かつ外層スケールの剥離も生じないため高い耐候性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法を提供することにある。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、内層スケールと外層スケールからなるスケール層の特性に着目した。前述のように、内層スケールは耐候性が高く、かつ母材との密着性が良好であるのに対し、外層スケールは密着性が悪く、耐候性の低下の原因となる。このことを考慮すると、予め外層スケールを除去すれば、内層スケールが鋼の表面に露出し、鋼自体の耐候性は良好になる。

## 【0012】

しかしながら、外層スケールは密着性が悪いとはいえ、容易に除去することができず、作業効率を考えると、外層スケールのみを完全に剥離することは、困難である。よって、耐候性に影響を与えない程度に外層スケールを剥離すれば十分であると考えた。

## 【0013】

一方、外層スケールを剥離した場合、露出した内層スケール全面に微細な割れが不可避的に生じる。この割れは、面積比率にして2.0%以下と極めて小さなものであるが、この割れを起点として錆が発生しうるため、好ましいものではない。そこで、この割れを利用し、防錆油を塗布することで錆の発生を防止することとした。この場合、割れに防錆油が浸透することで、割れがくさびとして働き、防錆油の剥離を防止することができるので、耐候性を長く持続させることも可能になる。

## 【0014】

そして、このようなスケール層を有するマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法についても考えた。製造においては、最終的にスケール層の状態が重要となるため、焼戻の際の脱スケール処理で所望のスケール層が形成されればよい。そこで、まず、焼入の際の加熱時に形成されたスケール層を完全に除去することで

、母材の状態を復元させ、その後、焼戻し、焼戻により形成されたスケール層を所望のスケール層が得られるように脱スケールする。このようにすれば、全スケール厚が薄くなり、焼戻後の脱スケールが容易になり、かつ焼入の際の加熱時に形成されたスケール層と焼戻により形成されたスケール層が混同することがなくなるので、所望のスケール層の状態を安定的に得ることが可能となる。

## 【0015】

本発明は、以上示したように完成した発明であって、下記（1）のマルテンサイト系ステンレス鋼および下記（2）のマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法を要旨としている。

## 【0016】

(1) 質量%で、C : 0.15~0.22%、Si : 0.18~1.0%、Mn : 0.05~1.0%およびCr : 10.5~14.0%を含み、残部が実質的にFeからなり、不純物として、Ni : 0.20%以下、Al : 0.05%以下、N : 0.100%以下、S : 0.015%以下およびP : 0.02%以下であるマルテンサイト系ステンレス鋼であって、母材表面を覆うスケール層が、主として $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ からなる内層スケールと、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、厚みが20 $\mu\text{m}$ 以下である外層スケールとからなり、前記スケール層の表面に防錆油が塗布されていることを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼。

## 【0017】

(2) 質量%で、C : 0.15~0.22%、Si : 0.18~1.0%、Mn : 0.05~1.0%およびCr : 10.5~14.0%を含み、残部が実質的にFeからなり、不純物として、Ni : 0.20%以下、Al : 0.05%以下、N : 0.100%以下、S : 0.015%以下およびP : 0.02%以下である母材を焼入炉で、850~980°Cに加熱した後、形成されたスケール層を完全に脱スケールし、続いて焼入を施した後、焼戻炉で、焼戻し、新たに形成されたスケール層を脱スケールして、母材表面を覆うスケール層を、主として $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ からなる内層スケールと、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、厚みが20 $\mu\text{m}$ 以下である外層スケールとからなるスケール層とし、前記スケール層に防錆油を塗布することを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

## 【0018】

また、(2)のマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法では、焼入炉における脱スケールを高压水デスケーラで $473\text{N/mm}^2$ 以上の衝突圧力により行い、焼戻炉における脱スケールを高压水デスケーラで $167\sim343\text{N/mm}^2$ の衝突圧力により行うことが好ましい。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

本発明に係るマルテンサイト系ステンレス鋼は、以下の説明で鋼管用としているが、これに限定されるものではなく、板状、棒状などのような形状であってもよい。また、本発明に係るマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法を実施するに際しても、予めこれらの形状の母材を用いることができる。以下では、本発明に関し、(1)鋼(母材)の化学組成、(2)スケール層構造、および(3)焼入および焼戻についてそれぞれ詳細に述べる。

## 【0020】

## (1) 鋼(母材)の化学組成

鋼の化学組成は、C、Si、MnおよびCrを必須成分とし、その他不純物としてNiなどが含有していてもよい。以下では、鋼の各化学組成とその規定理由について示す。なお、以下の化学組成に関する%表示はすべて質量%である。

## 【0021】

C : 0.15~0.22%

Cは強度を高める効果を有する元素である。80ksi (551.58MPa) グレード以上の強度を確保するためには、C含有量を0.15%以上とする必要がある。しかし、Cを多量に含有させると耐食性が低下する。そのため、C含有量は0.22%以下とする必要がある。

## 【0022】

Si : 0.18~1.0%

Siは製鋼段階で、熱間加工性を劣化させる酸素を低減させる脱酸剤として必要な元素である。Siには、これ以外にも、スケールの形成を抑制するとともに、その密着性を高める効果があり、これらの効果を得るために、Si含有量を0.18%

以上とすることが必要である。しかし、Siを多量に含有させると韌性が低下する。そのため、Si含有量は1.0%以下とすることが必要である。

## 【0023】

Mn : 0.05~1.0%

MnもSiと同様に脱酸剤として必要な元素である。さらにMnには、鋼中の固溶SをMnSとして固定し熱間加工性を向上させる効果も有する。これらの効果を得るには、Mn含有量を0.05%以上とすることが必要である。しかし、Mnを多量に含有させると、韌性が低下し、さらに内層スケールに $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 系スピネル型酸化物が形成されるため、内層スケールが脆化し、剥離しやすくなる。そのため、Mn含有量は1.0%以下とすることが必要である。韌性をより向上させたい場合には、Mn含有量は0.85%以下とすることが好ましい。

## 【0024】

Cr : 10.5~14.0%

Crは耐食性を向上させる元素、特に耐 $\text{CO}_2$ 腐食特性に優れる元素である。孔食や隙間腐食を防ぐためには、Cr含有量は10.5%以上であることが必要である。一方、Crはフェライト形成元素であり、Cr含有量が14.0%超では、高温加熱すると $\delta$ フェライトが生成し、熱間加工性が低下する上に、フェライトの量が多くなり耐応力腐食割れ性を損なわるために焼戻を行っても所定の強度が得られない。したがって、Cr含有量は14.0%以下であることが必要である。

## 【0025】

Ni : 0.20%以下

Niは耐硫化水素応力割れを引き起こす原因となる元素であることから、Ni含有量は0.20%以下であることが必要である。一方、Niには、母材と内層スケールの密着性を向上させる効果を有するため、Ni含有量は0.02%以上であることが好ましい。

## 【0026】

Al : 0.05%以下

Alは鋼の清浄度を劣化させる原因となる元素である。また、連続鋳造で母材を製造する際、ノズル詰まりの原因となることから、Al含有量は0.05%以下とする

ことが必要である。一方、Alは脱酸剤として有効であることから、Al含有量は0.0005%以上であることが好ましい。

## 【0027】

N : 0.100%以下

Nは大量に含有させると韌性を低下させる原因となる元素であることから、N含有量は0.100%以下とすることが必要である。一方、Nには固溶体強化により強度を向上させる効果を有することから、N含有量は0.010%以上であることが好ましい。

## 【0028】

S : 0.015%以下

Sは鋼中に含有される不純物元素である。鋼中に大量に含まれると熱間加工性が著しく低下する。その影響は、例えば、プラグミルまたはマンドレルミルで製管した場合あるいはピアシングミルで穿孔する場合に顕著に現れ、S含有量が多いと疵の発生なく製管することができなくなる。このため、S含有量は0.015%以下であることが必要である。

## 【0029】

P : 0.020%以下

PはSと同様に鋼中に含有される不純物元素であり、鋼中に大量に含まれると疵の発生を防止することができない。さらに、韌性も著しく低下するので、P含有量は0.020%以下であることが好ましい。

## 【0030】

## (2) スケール層構造

本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、その母材表面を覆うスケール層が内層スケールと外層スケールとからなり、スケール層の表面に防錆油が塗布されている。

## 【0031】

図1は、本発明に係るマルテンサイト系ステンレス鋼の表面にスケール層が形成した断面を示した図である。内層スケールは主として $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ からなり、この他、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ などからなる。 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ はCrが濃化してい

るため優れた耐候性を有し、内層スケールが直接大気に触れても錆びることはない。この内層スケールは母材表面の全面を覆い、母材を保護する役割を果たす。内層スケールには、微細な割れが不可避的に生じるため、この割れを起点として錆が発生することがあるが、この錆の発生は後述する防錆油にて防止することができる。

## 【0032】

一方、外層スケールは内層スケールの表面に存在し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  などからなる。外層スケールは、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、その厚みは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

## 【0033】

外層スケールの内層スケール被覆率（以下、被覆率という）が高いと、輸送の際などに外層スケールが剥離する量が多くなり、その剥離とともに防錆油も大量に脱落するため、高い耐候性を得ることができない。被覆率がゼロであれば、剥離も起こらず、高い耐候性を得ることができるが、製造の際、外層スケールを完全に剥離させるには多くの時間や工数がかかる。

## 【0034】

後述するように、本発明に係るマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法では、外層スケールを脱スケールして被覆率を下げる。脱スケールしても残存している外層スケールはすでに剥離した外層スケールに比べ、剥離しにくい外層スケールであり、このような外層スケールであれば、わずかに外層スケールとして残存していても剥離しにくいと考えられる。このとき、外層スケールの剥離によって生じる耐候性の問題は生じないためには、被覆率が15%以下になるまで脱スケールする必要がある。一方、脱スケールを行うために要する時間や作業工数などの生産性を考慮すると、被覆率は1%以上とすることが好ましい。より好ましくは、5%以上である。

## 【0035】

また、外層スケールの厚みは厚いほど剥離しやすくなり、耐候性を害するので、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが必要である。

## 【0036】

さらに、以上のような内層スケールと外層スケールとからなるスケール層の表面に対し、防錆油（図1では非表示）が塗布される。防錆油は、マルテンサイト系ステンレス鋼自体の耐候性をさらに高くする役割を果たすが、主として内層スケールに生じた割れに浸透することによって、割れを起点とした錆の発生を防止する役割を果たす。そのため、防錆油としては、割れに浸透しやすい性質を有するものを有することが好ましい。例えば、植物油、鉱物油などを防錆油として使用することができる。

## 【0037】

## (3) 焼入および焼戻

本発明では、マルテンサイト系ステンレス鋼を製造するに当たり、焼入および焼戻を施す。焼入を行う前の母材は、通常行われる製造方法で製造されれば十分であり、上記(1)の化学組成を含有する。

## 【0038】

## (a) 焼入

焼入に際しては、まず、焼入炉にて母材を加熱する。このとき、焼入炉の雰囲気は、LNG、LOG、重油、ブタンなどのガス雰囲気であればよく、より具体的には、焼入炉は、O<sub>2</sub> : 0.01~8.0%、H<sub>2</sub>O : 3.0~20.0%、CO<sub>2</sub> : 1.0~20.0%、N<sub>2</sub>他：残部からなるガス雰囲気とすることが好ましい。焼入炉内をこのような雰囲気にしないと、不完全燃焼またはO<sub>2</sub>過剰による原単位の悪化、あるいは余分なガスや水蒸気の吹き込みが必要となり、コストの上昇を招く。

## 【0039】

焼入炉では、母材を850~980°Cに加熱した後、形成されたスケール層を完全に脱スケールし、焼入を施す。加熱により母材表面に内層スケールと外層スケールからなるスケール層が形成される。ここで、加熱温度が850°C未満であると、母材をオーステナイト単層にすることができない。さらに脱スケールの際、完全にスケール層を剥離することが困難になる。すなわち、例えば高圧水デスケーラによる脱スケールを行う場合、水圧によって機械的にスケール剥離を行うだけでなく、母材とスケール層との熱膨張係数の相違を利用しスケール剥離を行っている。加熱温度が低い場合には、熱膨張係数の相違によるスケール剥離の効果が期待

できず、完全にスケール層を脱スケールすることが困難になる。また、加熱温度が980°C超であると、母材の脆性が低下する。

## 【0040】

スケール層の脱スケールは、スケール層を完全に剥離できればどのような方法であってもよい。スケール層を完全に剥離するのは、以下のような理由のためである。すなわち、下記（b）焼戻においてもスケール層が形成されるため、スケール層が一部でも残存していれば、焼入の際の加熱時に形成されたスケール層と焼戻により形成されたスケール層が混同することとなる。このとき、混同したスケール層の状態は、焼入の際の加熱時に形成されたスケール層の量により異なるため、剥離するスケール層の量の調整が困難になり、所望のスケール層を得ることが難しくなるためである。脱スケールの方法としては、上でも例示したように高压水デスケーラなどを用いる方法が挙げられる。

## 【0041】

図2は、高压水デスケーラにより焼入の際の加熱時に形成されたスケール層を剥離したときの高压水の衝突圧力とスケール層の厚みの関係を示した図である。ここで、衝突圧力とはスケール層にかかる単位面積あたりの圧力のことという。図2より、高压水デスケーラにより完全にスケール層を脱スケールするには、 $473\text{N/mm}^2$ 以上の衝突圧力により脱スケールすることが必要である。

## 【0042】

脱スケール後は、鋼材に焼入を施すが、その焼入の方法は特に問わない。焼入により母材をマルテンサイト組織に変態させることができる。

## 【0043】

## (b) 焼戻

焼戻に際しても、使用する焼戻炉は、焼入と同様のガス雰囲気とすればよい。ガス雰囲気に関しては、上で述べたとおりである。焼戻によって、内層スケールと外層スケールからなるスケール層が新たに形成されるが、脱スケールでは、この新たなスケール層の一部を剥離する。脱スケールは、耐候性の高い内層スケールを残し、外層スケールが、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、その厚みが $20\mu\text{m}$ 以下となれば、どのような方法で行ってもよい。脱スケールの方

法としては、高圧水デスケーラなどを用いる方法が挙げられる。

#### 【0044】

図3は、高圧水デスケーラにより焼戻により形成されたスケール層を剥離したときの高圧水の衝突圧力とスケール層の厚みの関係を示した図である。

#### 【0045】

図4は、高圧水デスケーラにより焼戻により形成されたスケール層を剥離したときの高圧水の衝突圧力と被覆率の関係を示した図である。

#### 【0046】

両図から分かるように、高水圧デスケーラで焼戻により形成されたスケールを脱スケールして、被覆率を1~15%とし、かつ外層スケールの厚みを $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするには、 $167\sim343\text{N/mm}^2$ の衝突圧力により脱スケールすることが必要である。

#### 【0047】

そして、このようなスケール層に対し防錆油を塗布することで耐候性の高いマルテンサイト系ステンレス鋼を得ることができる。

#### 【0048】

#### 【実施例】

本発明の効果を確かめるために、様々なスケール層を有するマルテンサイト系ステンレス鋼を用意し、曝露試験を行い赤錆の発生状態を調査した。供試材としては、外径88.9mm、肉厚6.44mmの継目無鋼管を用いた。なお、供試材の化学組成は、C : 0.19%、Si : 0.24%、Mn : 0.78%、Cr : 12.7%、Ni : 0.12%、Al : 0.003%、N : 0.029%、S : 0.001%、P : 0.015%である。

#### 【0049】

スケール層を供試材に形成するため、まず、供試材を焼入炉でO<sub>2</sub> : 5%、H<sub>2</sub>O : 10%、CO<sub>2</sub> : 10%、N<sub>2</sub>他：残部からなるガス雰囲気下、970°Cに加熱し、空冷焼入を行う前に、高圧水デスケーラーで供試材に $473\text{N/mm}^2$ の衝突圧力をかけて脱スケールし、完全にスケール層を剥離した。

#### 【0050】

そして、焼戻炉にて、上記焼入れ炉と同じ雰囲気下で700°Cで30分、焼戻し、

新たに形成されたスケール層を再度、高圧水デスケーラーで脱スケールした。このとき、高圧水デスケーラーの放水圧力および供試材との距離を調整することにより、衝突圧力を変化させ供試材それぞれのスケール層の状態を変えた。スケールの状態は、管状である供試材の両端から200mmの箇所と中央部について、供試材の外面を90度ごとに4点 $1\text{mm}^2$ の面積領域を計12点、EPMAおよびSEMにより調査し、Crの存在する部分を内層スケール、Crの存在しないFeとOからなる部分を外層スケールと考えて、12点の平均値から被覆率を割り出した。

#### 【0051】

供試材はスケール層の状態が同じものを2個づつ用意し、その一方には、防錆油としてアマニ油を塗布した。そして、それぞれの供試材を模擬的に出荷・輸送した後の状態にするために、振幅10mm、1分間に60回のサイクルで1時間振動を付与し、さらに人工海水を100倍の水で希釈した水溶液を塗布して、温度50℃、温度98%の環境下に1週間曝露して、赤錆の発生状態を調査した。

#### 【0052】

赤錆の発生状態の調査は、コンピュータに取り込んだ供試材の画像を赤色、青色、緑色の3原色毎の濃度ヒストグラムを作成し、これらの濃度ヒストグラムからその画像の特徴を表す画素濃度、ピーク度数などのパラメータより特徴値を算出し、予め用意した閾値と比較することで、供試材の表面性状を判別し、その判別結果より赤錆の面積割合を計算した。

#### 【0053】

表1は、各供試材のスケール層の状態と赤錆の発生状況を示した表である。

#### 【0054】

【表1】

供試材 No.	スケール状態		赤錆の発生状況	
	外層スケール		赤錆表面比率(%)	
	被覆率(%)	厚み(μm)	防錆油あり	防錆油なし
1	100	12	14	30
2	100	25	34	32
3	95	30	32	33
4	90	18	18	34
5	80	16	17	32
6	70	22	24	29
7	65	15	14	32
8	60	16	18	31
9	50	28	20	32
10	45	13	14	28
11	40	16	13	27
12	30	22	18	31
13	25	16	12	32
14	20	18	7	30
15	15	17	0	27
16	10	12	0	29
17	5	14	0	28
18	3	17	0	25
19	2	13	0	31
20	1	14	0	32
21	25	24	21	28
22	20	22	25	26
23	16	26	21	32
24	10	28	18	28
25	5	24	15	27
26	4	29	10	27
27	2	30	7	31

【0055】

防錆油を塗布しないものに関しては、いずれも赤錆が発生した。一方、防錆油

を塗布したものうち、被覆率が15%を超えるもの（No.1～14、21～23）に関しては、外層スケールの厚みを薄くしても赤錆は発生した。また、被覆率が15%以下のもの（No.15～20、24～27）に関しても、外層スケールの厚みが厚い場合、赤錆は発生した（No. 24～27）。これらは、供試材を振動させたため、外層スケールとともに防錆油が脱落したためであると考えられる。

#### 【0056】

この結果より、被覆率が15%以下でかつ外層スケールの厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、耐候性が高いマルテンサイト系ステンレス鋼を得ることができる。

#### 【0057】

##### 【発明の効果】

本発明では、母材表面に形成されるスケール層を、主として $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ からなる内層スケールと、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である外層スケールとから構成し、防錆油を塗布することにより、屋外および屋内保管であっても発錆することのない耐候性の高いマルテンサイト系ステンレス鋼を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るマルテンサイト系ステンレス鋼の表面にスケール層が形成した断面を示した図である

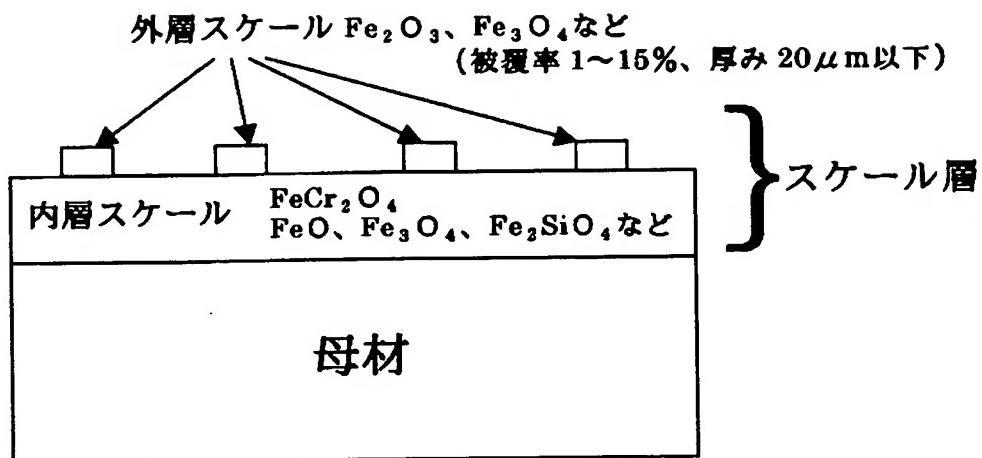
【図2】高圧水デスケーラにより焼入の際の加熱時に形成されたスケール層を剥離したときの高圧水の衝突圧力とスケール層の厚みの関係を示した図である。

【図3】高圧水デスケーラにより焼戻により形成されたスケール層を剥離したときの高圧水の衝突圧力とスケール層の厚みの関係を示した図である。

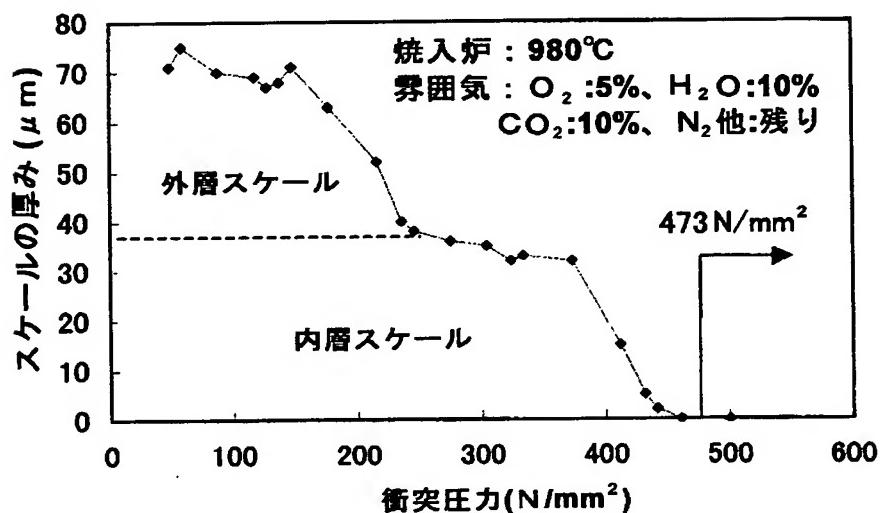
【図4】高圧水デスケーラにより焼戻により形成されたスケール層を剥離したときの高圧水の衝突圧力と被覆率の関係を示した図である。

【書類名】図面

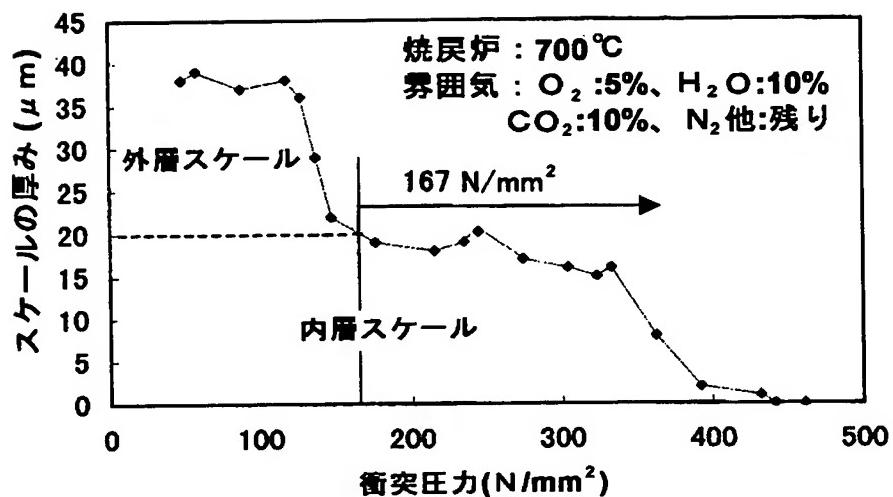
【図1】



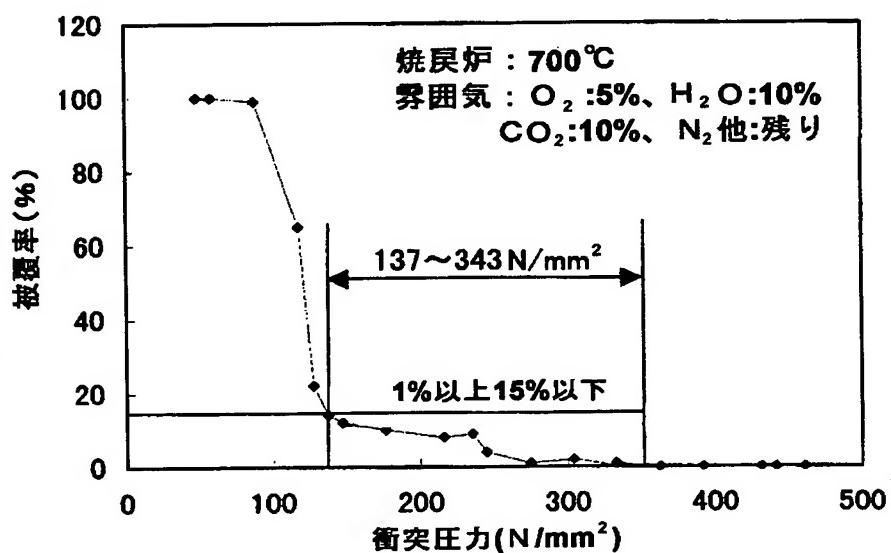
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

耐候性の高いマルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法の提供。

【解決手段】

質量%で、C : 0.15~0.22%、Si : 0.18~1.0%、Mn : 0.05~1.0%、Cr : 10.5~14.0%で、残部が実質的にFeからなり、不純物として、Ni : 0.20%以下、Al : 0.05%以下、N : 0.100%以下、S : 0.015%以下、P : 0.020%以下であるマルテンサイト系ステンレス鋼であって、母材表面を覆うスケール層が、主としてFe<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>からなる内層スケールと、内層スケールの表面の1%以上15%以下を覆い、厚みが20 μm以下である外層スケールとからなり、前記スケール層の表面に防錆油が塗布されているマルテンサイト系ステンレス鋼。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-029067
受付番号	50200159041
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 2月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 2月 6日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000002118]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友金属工業株式会社